P.24

(19) 日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)特許出願公表番号

特表2004-522276 (P2004-522276A)

(43) 公表日 平成16年7月22日(2004.7.22)

(51) Int.C1.7

 \mathbf{F} 1

テーマコード(参考)

HO5B 33/14

HO5B 33/14

В

3K007

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 78 頁)

(21) 出願番号 特顧2002-588742 (P2002-588742) (86) (22) 出願日 平成14年5月13日 (2002.5.13) (85) 翻訳文提出日 平成15年11月14日 (2003.11.14) PCT/US2002/014956 (86) 国際出願番号 (87) 国際公開番号 W02002/091814 ~ (87) 国際公開日 平成14年11月21日 (2002.11.21) (31) 優先権主張番号 60/291, 496 平成13年5月16日 (2001.5.16) (32) 優先日

平成13年 米国 (US) ユニバー

(71) 出願人 591003552

ザ、トラスティーズ オブ プリンストン ユニバーシティ

アメリカ合衆国ニュージャージー州、プリ ンストン、ピー、オー、ボックス、36

(71) 出顧人 502023332

ザ ユニバーシティ オブ サザン カリ

フォルニア

アメリカ合衆国、カリフォルニア、ロサンゼルス、 サウス ホープ ストリート

3716、スウィート 313

(74) 代理人 100066692

弁理士 浅村 皓

(74) 代理人 100072040

弁理士 浅村 肇

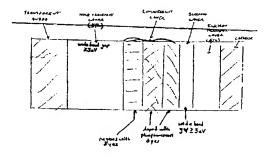
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】高効率多色電界リン光〇LED

(57) 【要約】

(33) 優先権主張国

本発明は、薄膜発光単層又は多層中の少なくとも1つのドーパントがリン光発光体を含む、複数の発光ドーパントをドープした効率のよい有機発光素子(OLED)に関する。本発明は、発光領域内の複数の発光ドーパントを用いた、発光ドーパントの少なくとも1つがリン光物質である、効率のよいリン光有機発光素子を対象とする。したがって、本発明は、発光領域を含み、発光領域が、ホスト材料と複数の発光ドーパントとを含み、複数のバンドから構成されていて、各発光ドーパントが発光領域内の独立したバンドにドープされていて、発光ドーパントの少なくとも1つがリン光により発光する、有機発光素子を提供する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】

発光領域を含む有機発光素子であって、前記発光領域が、

ホスト材料と、

複数の発光ドーパントとを含み、

前記発光領域が複数のバンドから構成されていて、各発光ドーパントが前記発光領域内の独立したバンドにドープされていて、発光ドーパントの少なくとも1つがリン光により発光する、有機発光素子。

【請求項2】

複数の発光ドーパントの複合発光が、白色発光をもたらすのに十分に可視スペクトルにわ 10 たっている請求項1に記載の素子。

【請求項3】

複合発光が少なくとも約80の演色評価数を有する請求項1に記載の素子。

【請求項4】

各 発 光 ドー パン ト が リ ン 光 に よ り 発 光 す る 請 求 項 1 に 記 載 の 素 子 。

【請求項5】

発光ドーパントがリン光性有機金属化合物である請求項4に記載の素子。

【請求項6】

発光ドーパントが最高三重項エネルギー、中間三重項エネルギー、最低三重項エネルギー の順序で配列している請求項4に記載の素子。

【請求項7】

発光ドーパントが最高三重項エネルギー、最低三重項エネルギー、中間三重項エネルギー の順序で配列している請求項4に記載の素子。

【請求項8】

発光領域を含む少なくとも2つのバンドが、励起子阻止層によって隔てられている請求項 1に記載の素子。

【請求項9】

陽極と、

正孔輸送層と、

発光領域と、

電子輸送層と、

陰極とを含み、

前記発光領域が、ホスト材料と複数の発光ドーパントから構成され、かつ前記発光領域が 複数のバンドから構成され、各発光ドーパントが発光領域内の独立したバンドにドープさ れており、しかも発光ドーパントの少なくとも1つがリン光により発光する、有機発光素 子。

【請求項10】

複数の発光ドーパントの複合発光が、白色発光をもたらすのに十分に可視スペクトルにわたっている請求項9に記載の素子。

【請求項11】

複合発光が少なくとも約80の演色評価数を有する請求項10に記載の素子。

【請求項12】

各発光ドーパントがリン光により発光する請求項9に記載の素子。

【請求項13】

発光ドーパントがリン光性有機金属化合物である請求項12に記載の素子。

【請求項14】

発光ドーパントが最高三重項エネルギー、中間三重項エネルギー、最低三重項エネルギー の順序で配列している請求項12に記載の素子。

【請求項15】

発光ドーパントが最高三重項エネルギー、最低三重項エネルギー、中間三重項エネルギー

30

20

40

20

30

50

の順序で配列している請求項12に記載の素子。

【請求項16】

発光領域を含む少なくとも2つのバンドが、励起子阻止層によって隔てられている請求項 9に記載の素子。

【請求項17】

素子がさらに励起子阻止層を含む請求項9に記載の素子。

【請求項18】

素子がさらに正孔注入層を含む請求項9に記載の素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

[00001]

本発明は、薄膜発光単層又は多層中の少なくとも1つのドーパントがリン光発光体を含む、複数の発光ドーパントをドープした効率のよい有機発光素子(OLED)に関する。本発明の1つの目的は、安価な白色光発光有機発光素子を作ることである。本発明の他の目的は、単色ディスプレイの色を調和させることである。

【背景技術】

[0002]

電流により励起されるとき発光する薄層材料を用いる有機発光素子(OLED)は、フラットパネル型ディスプレイ技術のますます一般的な方式となると予想される。その理由は、OLEDが携帯電話、携帯情報端末(PDAs)、コンピュータディスプレイ、車内情報ディスプレイ、テレビモニター並びに一般照明の光源などの幅広い用途を有するからである。それらの色が明るいこと、視野角が広いこと、フルモーションビデオとの適合性があること、温度範囲が広いこと、薄く、適合性のある形状因子、消費電力が低いこと、製造工程を低費用化することが可能であることなどから、OLEDは、成長しつつある年間400億ドル電子ディスプレイ市場を支配している、陰極線管(CRTs)及び液晶ディスプレイ(LCDs)の将来の代替技術であると認識されている。それらの発光効率が高いため、電界リン光OLEDは、特定用途向けの、白熱電球、及び多分蛍光灯にも取って代わる可能性を有すると認識されている。

[0003]

OLEDからの発光は、一般的に蛍光又はリン光によっている。本願明細書において用いるように、「リン光」という用語は、有機分子の三重項励起状態からの発光を意味し、「蛍光」という用語は、有機分子の一重項励起状態からの発光を意味する。

[0004]

リン光の活用は、有機エレクトロルミネセンス素子に非常に有望である。たとえば、リン光の利点は、一重項又は三重項励起状態として生ずる、すべての励起子(ELにおいる。これと電子の再結合により生ずる)がルミネセシスに関与する可能性があることとネルに表れば、有機分子の最低一重項励起状態が一般的に最低三重項励起状態よりもエネルがのである。これは、典型的なリン光性有機金属化合物において、意味する最低三重項励起状態に速やかに減衰することを意味する。これに対して、蛍光素子における最低三重の励起子は一重項励起状態に対して、蛍光素子におけるできる。有機分子の最低三重項励起状態においたれる蛍光ルミネセンスを生ずることができる。有機分子の最低に重する、近光ネー重項励起状態に変わることができない。したがって、このにおいるに不利なより高いのLEDにおける発光物質として用いることができるという発性物質を非常に効率の高いのLEDにおける発光物質として用いることができるという発見以来、さらにより効率の高い電界リン光物質を発見することとそのような物質を含むのしEDの構造に現在、多くの関心が払われている。

[0005]

白色有機発光素子(WOLED)は、フラットパネル型ディスプレイのバックライトの低コスト代替物となるため興味深いものであり、最終的に、室内及びエリア照明に使用され

30

40

50

る可能性がある。有機物質から白色光を得るいくつかの方法が存在している。〔R.S. デシュパンデ、V. ブロビック及びS. R. フォレスト、Appl. Phys. Lett . 第75巻、888頁(1999年)、F. ハイド、P. コゾドイ、S. P. デンバール ズ及びA. J. ヘーガー、Appl. Phys. Lett. 第70巻、2664頁(19 97年)並びに J. キド、H. シオノヤ及びK. ナガイ、Appl. Phys. Lett . 第 6 7 巻、 2 2 8 1 頁 (1 9 9 5 年)] これらのすべてが数種の発光物質の組合せの使 用に依拠している。その理由は、個々の有機分子は一般的に380nm~780nmの全 可視スペクトルをカバーしないためである。Commission Internati onale d'Eclairage (CIE) により定義されているように、理想的な 白色光源は(0.33、0.33)の座標を有する。さらに、白色光源の演色評価数(C R I) は、同等の色温度の対照光源により照明したときの同じ物体の色と比較して、光源 により照明したときに物体が受ける色の変化の尺度である。CRIの値は、0~100の 範囲にあり、100は色の変化がないことを表す。白色光源は日光を基準とし、蛍光灯は 一般的に 6 0 ~ 9 0 の評価数を有し、水銀灯はほぼ 5 0 で、高圧ナトリウム灯は 2 0 の C RIを有する。系の損失を含まない、白色光源の一般的な光源効率は、白熱電球で151 m/W、蛍光灯で約801m/Wである。

[0006]

過去10年間にわたり、白色OLEDの電力効率(η_p)及び外部量子効率(η_{ext})は着実に改善してきている。電界リン光OLEDは、単一発光層素子として用いたとき、非常に高い η_{ext} を有することが示された。 [C. アダチ、M. A. バルド、M. E. トンプソン、R. C. ウオン、M. E. トンプソン及びS. R. フォレスト、Appl. Phys. Lett. 第78巻、1622頁(2001年)、C. アダチ、M. A. バルド、S. R. フォレスト及びM. E. トンプソン、Appl. Phys. Lett. 第77巻、904頁(2000年)、M. A. バルド、S. ラマンスキー、P. E. バロース、M. E. トンプソン及びS. R. フォレスト、Appl. Phys. Lett. 第75巻、4頁(1999年)、及びM. A. バルド、D. F. オブライエン、Y. ユー、A. シャウスティコフ、S. シブレイ、M. E. トンプソン、第395巻、151頁(1998年)

[0007]

リン光ドーパント f a c トリス (2 - フェニルピリジン) イリジウム (I r (p p y) 3)を用いた高効率の有機発光素子(OLED)が、数種の伝導性ホスト材料を用いて実証 された。M. A. バルドら、Nature、第395巻、151頁(1998年)、D. F. オブライエンら、Appl. Phys. Lett. 第74巻、442頁(1999年)、M. A. バルドら、Appl. Phys. Lett. 第75巻、4頁(1999年) 、T. ツツイら、Japanese J. Appl. Phys. 第2部、第38巻、Ll 5 0 2 頁(1 9 9 9 年)、C. アダチら、Appl. Phys. Lett. 第 7 7 巻、 9 O 4頁(2 O O O 年)、M. J. ヤングら、Japanese J. Appl. Phys 第2部、第39巻、L828頁(2000年)及びC. L. リーら、Appl. Phy s. Lett. 第77巻、2280頁 (2000年)。緑色光発光Ir (ppy) 3の金 属リガンド電荷移動状態の三重項レベルは2.5 e V ~ 3.0 e V であるので、4,4' - N, N'-ジカルバゾールビフェニル (CBP) のような約400nmにピーク波長を 有する濃青色蛍光色素は、三重項エネルギー輸送及び励起子保持(confining) 媒体としての候補であると考えられる。CBP中6%~10%Ir(ppy)₃を用いる ことにより、効率のよいIr(ppy)₃リン光が得られる。ドーパントとホストとの間 のエネルギー共鳴に加えて、発光性励起子の効率のよい生成を実現するために、ホスト層 における電荷キャリアの注入と輸送の制御が必要であると考えられている。CBP中にド ープしたIr(ppy)₃を2,9-ジメチル-4,7-ジフェニルフェナントロリン(BCP)電子輸送及び励起子阻止層とともに用いて、高い電界リン光効率が達成された。 M. A. バルドら、Appl. Phys. Lett. 第75巻、4頁(1999年)。そ の素子において、ドープされたCBP層が正孔を容易に輸送することが認められた。

20

30

40

50

[0008]

電界リン光OLEDは、OLEDの性能特性の望ましい組合せを達成するために、一般的にいくつかの層により構成されている。たとえば、有機発光素子(OLED)における高い効率は、ホスト及びゲスト材料間で電荷輸送及び発光機能を差別化することによって得られる。適切なホスト材料は、電荷の良好な輸送体として作用し、また、高度に発光性のゲストに対してエネルギーを効率よく移す。蛍光素子では、光は、ホスト上に生成した一重項励起子から得られ、フォースター(Forster)エネルギー移動によりゲストに速やかに移される。一部はこの速やかなエネルギー移動のため、一重項励起子は、ゲスト材料への移動の前にホスト内で有意に拡散しない。したがって、蛍光色素をドープしたOLEDは、非常に薄い、一般的に約5nmの厚さの発光層(emitting layer)を有するものとすることができる。タングら、J. Appl. Phys. 第65巻(1989年)、3610頁

[0009]

蛍光素子中の複数の発光材料からエレクトロルミネセンス発光を得るために、いくつかの励起子が、緩和し、発光するまで、ホスト材料に留まるように、一重項エネルギー移動を遅延させるか、あるいは、数種の蛍光色素が関係する多段エネルギー移動過程を用いてもよい。エネルギー移動の遅延は、一般的に効率の悪い過程であり、ホストからの発光に依拠する。多段エネルギー移動も可能であるが、約5nmの厚さの発光領域内のドーピング濃度に対する非常に精密な制御を必要とする可能性がある。デシュパンデら、J. Appl. Phys. Lett. 第75巻、第7号、888~890頁(1999年)

[0010]

複数の発光材料から効率の高いエレクトロルミネセンス発光を得るに際してこれらの困難があるにもかかわらず、白色光発光を含む発光の所望の色の出力が得られるように各発光ドーパントの色と強度を調整することができるので、1つの有機発光素子の発光領域内に複数の発光ドーパントを有することが非常に望ましいことであろう。そのような素子を、高度に効率のよいリン光物質を用いて所望の色の光が得られるように最適化することができるならば、それが望ましい。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0011]

本発明は、発光領域内の複数の発光ドーパントを用いた、発光ドーパントの少なくとも 1 つがリン光物質である、効率のよいリン光有機発光素子を対象とする。発光領域のホスト材料は、リン光ドーパント間のエネルギー移動を阻止するように、広いエネルギーギャップを有する電荷輸送材料から構成されていてよい。

[0012]

本発明の1つの目的は、発光領域を含む有機発光素子であって、発光領域が、ホスト材料と複数の発光ドーパントとを含み、複数のバンドから構成されていて、各発光ドーパントが発光領域内の独立したバンドにドープされていて、発光ドーパントの少なくとも1つがリン光により発光する、有機発光素子を提供することである。

[0013]

本発明の他の目的は、高い電力及び量子効率を有する高輝度白色素子を製造するために三重項励起子の拡散を利用することができる多重発光層電界リン光(multi-emissive layer electrophosphorescent)OLSDを提供することである。素子の色は、各層又はバンドの厚さ及びドーパントの濃度を変化させることにより、かつ、発光層間に励起子阻止層を導入することにより、調整することができる。

[0014]

本発明の他の目的は、他の白色光発光素子と比較して高い外部量子効率(nexl)及び輝度を示す白色光発光OLEDを製造することである。たとえば、約(0.33、0.33)のCIE色度座標を有する白色光発光有機発光素子を製造することができる。本発明の

30

40

50

[0015]

本発明の他の目的は、数積層発光層からの発光を促進するために、約10nm程度未満の最大拡散距離を有する蛍光の発生源である一重項励起子と比較して、リン光の発生源である三重項励起子の非常に長い拡散距離を活用することである。三重項励起子の長い拡散距離は、10nmの厚さの層が数層積み重なった層の幅から100nmを超える全部を合わせた厚さに至るまでの厚さからのリン光の発光を可能にする。[M. A. バルド及びS. R. フォレスト、Phys. Rev. 、B62、10958頁(2000年)、及びI. ソコリク、R. プリーストリー、A. D. ワルサー、R. ドルシンビレ及びC. W. タング、Appl. Phys. Lett. 第69巻、4168頁(1996年)]

[0016]

本発明を例示する目的のために、代表的な実施形態を添付図面に示すが、本発明を、示し た詳細な配置及び手段に限定することを意図ものでないことが理解される。

【発明を実施するための最良の形態】

[0017]

ここで、本発明を本発明の特定の好ましい実施形態について詳細に記述することとする。 これらの実施形態は説明のための例として意図したものにすぎず、本発明はそれらに限定 されない。

[0018]

本発明は、高い電力及び量子効率を有する素子を製造するために三重項励起子の拡散を利用することができる多重発光層電界リン光OLSDを提供することである。素子の色は、各層又はバンドの厚さ及びドーパントの濃度を変化させることにより、かつ、発光層間に励起子阻止層を導入することにより、調整することができる。

[0019]

リン光発光は、一般的にしばしば140nm以上の長い拡散距離を有する三重項励起子から得られる。理論的には、ホスト材料中にドープされた数種のリン光発光体が異なるリン光発光体の各々からの異なる色の光を発生することができる。たとえば、facトリス(2ーフェニルピリジン)イリジウム(「Ir(ppy)3」)は、緑色発光リン光体であり、白色光発光層を製造するために、適切なホスト材料中で、イリジウム(III)ビス(ベンゾチエニルピリジン)アセチルアセトナート(「Btp2Ir(acac)」)のような赤色発光化合物と組み合わせることができる。

[0020]

発光領域のホスト材料は、種々のリン光ドーパント間のカスケードエネルギー移動を妨げるための広いエネルギーギャップを有するように選択することができる。カスケードエネルギー移動とは、より高いエネルギーの励起子からより低いエネルギーの励起子への、たとえば、より高いエネルギーの三重項励起子からより低いエネルギーの三重項励起子への段階的過程としての移動を記述するために用いられる用語である。リン光ドーパント間のカスケードエネルギー移動は、複数のリン光ドーパントが共通のホスト材料内の同じバンド又は領域中で混合されているときに起こり得るものであり、カスケードエネルギー移動を妨げるホスト材料を選択することにより、あるいは、リン光ドーパントを発光領域のホスト材料内の独立したバンドにドープすることにより、避け得るか、又は最小限にし得る。さもなければ、カスケードエネルギー移動の過程は、可視発光するような高エネルギー

20

40

50

励起子がそれらのエネルギーを、非可視熱のみを放出する他の低エネルギー励起子に移動させ、OLEDの効率の低下させる原因となり得る。したがって、カスケードエネルギー移動を妨げる又は避けることは、効率のよいOLEDを製造するうえで重要である。

[0021]

三重項励起子の拡散の制御は、所望の色のバランスを得るための手段となるものである。 三重項励起子は、一重項励起子よりも数析長い寿命を有し、したがって、より長い拡散距離を有することになり、発光層を10nmより厚くすることができる。したがって、所望の発光色を得るためには、異なるリン光体をドープした各層の厚さは、HTL/EMR界面で最初に生成した励起子の適切な割合のものの再結合の領域として機能するように調節することが可能である。発光領域から発光される光の色は、各リン光ドーパントの濃を変化させることにより調節することができる。さらに、リン光ドーパントを発光領域内のバンドとして層にして、各リン光ドーパントバンドの厚さを他のリン光ドーパントがとと独立して変化させることを可能にし、これを、各リン光ドーパントからの発光の強度を制御する方法とすることができる。最後に、リン光ドーパントを、蛍光発光色素と、又は別の蛍光発光層からの蛍光発光と、組み合わせることができる。

[0022]

ドーパントの濃度、励起子の生成が一般的に起こるHTL界面に対する種々の色領域の位 置、各層の厚さを変化させることにより、かつ、発光層間に励起子阻止層を挿入すること により、OLED発光のCIE座標を広い範囲にわたって調節することができる。しかし 、励起子を最も容易に捕捉するリン光体を励起子生成領域から最も遠くに置くことが好ま しい。一般的に、これは、最低三重項エネルギーを有するリン光体を励起子生成領域から 最も遠くに置くことによって達成することができる。しかし、ホスト材料から発光体への エネルギー移動の効率も重要な考慮すべき事項である。もしホスト材料から特定の発光体 へのエネルギー移動の効率が高い場合、その発光体を含むバンドは、励起子生成領域から より遠くに置くことができる。逆に、もしホスト材料から特定の発光体へのエネルギー移 動の効率が低い場合、その発光体を含むバンドは、励起子生成領域のより近くに置くこと ができる。したがって、種々の発光体の三重項エネルギーとホスト材料から種々の発光体 へのエネルギー移動の効率の両方を考慮することが重要であると思われる。たとえば、中 間の三重項エネルギーを有する発光体がホスト材料からのエネルギー移動の高い効率を有 するならば、発光体のバンドを最高三重項エネルギー、中間三重項エネルギー、最低三重 項エネルギーの順序で配列させるよりも、発光体のバンドを最高三重項エネルギー、最低 三重項エネルギー、中間三重項エネルギーの順序にすることができる。これにより、励起 子が発光領域全体にわたって拡散することができ、所望の出力色バランスを得ることが確 保される。

[0023]

2つ又はそれ以上のリン光ドーパントを含む発光領域を白色光を含む色の光を発生させるために調整することができる。低い価格、高い効率及び輝度のそのような白色光〇LEDは、一般的な液晶ディスプレイのバックライトとして、家庭又は職場での照明の光源として、あるいは薄型のフレキシブル単色ディスプレイ用に適している。広告用の特徴的な色を実現するような単色〇LEDを開発することができよう。安価であるが、効率の高いフルカラー有機ディスプレイ又は透明有機ディスプレイを実現する方法を提供する、いくつかの積層された個別にアドレス可能な有機発光素子を有するフルカラーディスプレイにおける〇LEDの1つとして、透明な色選択可能OLEDを使用することができよう。

[0024]

本発明の一実施形態において、少なくとも1種のリン光ドーパントと少なくとも1種の蛍光材料を用いることができる。リン光ドーパントを発光層内の同じ領域内で相互に混合することができる。より好ましくは、発光材料を層状の層又はバンド内にドープする。三重項励起子の拡散距離と寿命が長いため、発光領域内の層状のリン光バンドの各々から放射される光の強度を制御するように、層状の層の厚さを調節することができる。これに対して、従来技術では、エネルギー移動効率を変化させることにより、あるいは蛍光ドーパン

50

トの濃度を精密に制御することにより、蛍光素子における色の調節を実現することが一般的であった。これらの方法のいずれもが素子の効率を低減させる傾向がある。さらに、発光領域における複数のリン光発光体の使用は、単一蛍光発光層と比較して、色の選択に大きい柔軟性をもたらす。色のフレキシビリティを実現するために、複数の蛍光有機発光素子を積み重ねることができるが、これは、一般的に、効率の低下をまねき、発光領域に複数のリン光発光体を使用する場合と比べて大きい製造費用を必要とする。

[0025]

正孔輸送材料、励起子阻止層、電子輸送材料及びリン光ドーパント材料は、これらの材料 が、併用したときに、本願明細書に記述の相対値を有する限り、当技術分野で知られてい る非常に多種多様な材料からそれぞれ選択することができる。たとえば、正孔注入材料、 電子輸送材料及びリン光材料の代表的な材料としては、M.A.バルドら、Nature 、第395巻、151頁(1998年)、D. F. オブライエンら、Appl. Phys . Lett. 第74巻、442頁(1999年)、M. A. バルドら、Appl. Phy s. Lett. 第75巻、4頁(1999年)、T. ツツイら、Japanese. J. Appl. Phys.、第2部、第38巻、L1502頁(1999年)、M. J. ヤン グら、Japanese J. Appl. Phys. 、第2部、第39巻、L828頁(2000年)、C. L. リーら、Appl. Phys. Lett. 第77巻、2280頁 (2000年)、M. A. バルドち、Physical Review B、422~4 28頁(1999年)、ウオンら、Chemistry of Materials、第 1 1 巻、 3 7 0 9 ~ 3 7 1 3 頁(1 9 9 9 年)、デュロビッチら、Polymer eprints、第41巻、第1号、770頁(2000年)に開示されているような種 類の材料が挙げられる。本発明の素子用のリン光材料は、一般的に有機金属化合物である 。有機金属リン光材料は、それぞれ参照により本明細書にその全部が組み込まれる200 1年6月18日出願の同時係属出願米国第08/980,986号及び2001年10月 16日出願の同時係属出願第09/978,455号に教示されているものから選択して もよい。

[0026]

ETL材料としては、特に、アリール置換オキサジアゾール、アリール置換トリアゾール、アリール置換フェナントロリン、ベンゾオキサゾール又はベンズチアゾール化合物、たとえば、C. アダチら、Appl. Phys. Lett. 第77巻、904頁(2000年)に開示されているような、1,3ービス(N. Nーtーブチルフェニル)ー1,3,4ーオキサジアゾール(「OXD-7」)、3ーフェニルー4ー(1'ーナフチル)-5ーフェニルー1,2,4ートリアゾール(「TAZ」)、2,9ージメチルー4,7ージフェニルフェナントロリン(「BCP」)、ビス(2ー(2ーヒドロキシフェニル)ーベングオキサゾラート)亜鉛又はビス(2ー(2ーヒドロキシフェニル)ーベンズチアゾラート)亜鉛などであってよい。他の電子輸送材料としては、(4ービフェニル)(4ーtーブチルフェニル)オキシジアゾール(PDB)及びアルミニウムトリス(8ーヒドロキシキノラート)(Alq3)などがある。

[0027]

正孔を陽極から素子の発光領域に輸送するための正孔輸送層の材料を選択する。HTL(正孔輸送層)用の好ましいクラスの材料は、高い正孔移動度(約 10^{-3} c m 2 /V秒)を示す様々な形態のトリアリールアミンである。正孔輸送層として適切な材料の例は、約5× 10^{-4} c m 2 /V秒の正孔移動度を有する4, 4 'ービス [Nー(ナフチル)-Nーフェニルアミノ] ビフェニル(α -NPD)である。他の例としては、約9× 10^{-4} c m 2 /V秒の正孔移動度を有するN, N'ービス(3-メチルフェニル)-N, N'ージフェニル-[1, 1'ービフェニル] 4, 4 'ージアミン(TPD)、4, 4 'ービス [Nー(2-ナフチル)-Nーフェニルアミノ] ビフェニル(β -NPD)、4, 4 'ービス [N, N'ー(3-トリル)アミノ] ー3, 3 'ージメチルビフェニル(M14)、4, 4 " ートリス(30メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン(MTDATA)、4, 4 'ービス [N, N'ー(3-トリル)アミノ] ー3, 3 'ージメチルビフェニル(HM

20

50

TPD)、3, $3'-ジメチル-N^4$, N^4 , N

[0028]

上述の小分子に加えて、マトリックスは、ポリマー又はポリマーブレンドを含んでいてよい。一実施形態において、発光材料を遊離分子(すなわちポリマーに結合していないが、ポリマー「溶媒」に溶解している)として加える。マトリックス材料としての好ましいポリマーは、ポリ(9-ビニルカルバゾール)(PVK)である。別の実施形態において、発光体は、ポリマー、たとえば、ダウ(Dow)社のポリフルオレン材料の反復単位の一部である。蛍光及びリン光発光体の両方をポリマー鎖に付加し、OLEDの製造に用いることができる。ポリマーマトリックスを含む素子における層は、一般的にスピンコーティングにより沈着させる。

[0029]

本発明の素子は、励起子阻止層(EBL)、正孔阻止層(HBL)又は正孔注入層(HIL)のような追加の層を含んでいてよい。本発明の一実施形態は、参照により本明細書にその全部が組み込まれる米国特許第6,097,147号に開示されているように、総合素子効率を改善するために、励起子の拡散を阻止する励起子阻止層を用いている。そのような励起子阻止層は、電気的に発生した励起子を発光層内に閉じこめる。

[0030]

本発明の他の実施形態において、正孔注入層が陽極層と正孔輸送層との間に存在することがあり得る。本発明の正孔注入材料は、陽極から正孔注入材料への効率のよい正孔の注入を可能にするように、陽極表面を平坦化又は濡らす材料と特徴づけられる。本発明の正孔注入材料はさらに、本願明細書で記述する相対 I Pエネルギーによって定義されるように、HIL層の片面上の隣接陽極層及びHILの反対面上のリン光ドープ電子輸送層と好ましくは調和するHOMO(最高占有分子軌道)エネルギーレベルを有すると特徴づけられる。

[0031]

HIL材料の好ましい特性は、正孔を陽極からHIL材料に効率よく注入することができるような特性である。特に、HIL材料は、陽極材料のIPよりも約0.7 e V以下大きいIPを有することが好ましい。より好ましくは、HIL材料は、陽極材料のIPよりも約0.5 e V以下大きいIPを有する。

[0032]

HIL材料は、正孔輸送材料であるが、そのようなHIL材料が通常の正孔輸送材料の正孔移動度よりも実質的に小さい正孔移動度を有する点で、OLEDの正孔輸送層に用いられる通常の正孔輸送材料と区別される。たとえば、m-MTDATAは、ITOからたとえば、 $\alpha-NPD$ 又はTPDからなるHTLへの正孔の注入を促進する点で有効であると確認されている。おそらく、HILは、HTLのHOMOレベル/ITOオフセットエネルギーの低下、又はITOの濡れにより、正孔を効率よく注入する。HIL材料m-MTDATAは、 $\alpha-NPD$ 及びTPDのそれぞれ約 5×10^{-4} cm²/V秒の正孔移動度と比較して、約 3×10^{-5} cm²/V秒の正孔移動度を有すると考えられている。したがって、m-MTDATAは、一般的に用いられているHIL材料である $\alpha-NPD$ 及びTPDよりも1桁小さい正孔移動度を有する。

[0033]

他のHIL材料としては、銅フタロシアニンのようなフタロシアニン化合物などがあり、また、陽極からHIL材料への、そして次にHTLへの正孔の注入の促進に有効であるポリー3,4ーエチレンジオキシチオフェン(「PEDOT」)又はポリ(エテンージオキシチオフェン):ポリ(スチレンスルホン酸)(PEDOT:PSS)のようなポリマー材料などの他の材料がある。

[0034]

本発明のHILの厚さは、陽極層の表面を平坦化又は濡らすのに有効なように十分に厚いことが必要である。たとえば、10nm程度と小さいHILの厚さは、非常に平滑な陽極表面には許容できる。しかし、陽極表面は非常に粗い傾向があるため、場合によっては最大50nm程度のHILの厚さが望ましい。

[0035]

適切な電極(すなわち、陽極及び陰極)材料としては、電気接点に接続される、金属、金属合金又はITOなどの導電性酸化物のような伝導性材料などがある。電気接点の溶着は、蒸着又は他の適切な金属溶着法により実施することができる。これらの電気接点は、たとえば、インジウム、マグネシウム、白金、金、銀、又は、Ti/Pt/Au、Cr/Au、若しくは、Mg/Agのような組合せであってよい。

[0036]

上部電極層(すなわち、陰極又は陽極、一般的に陰極)、すなわち、基板から最も遠いOLEDの側の電極を溶着するとき、有機層の損傷を避けるべきである。たとえば、有機層は、それらのガラス転移温度以上に加熱してはならない。上部電極は、基板に対して実質的に垂直方向から溶着させることが好ましい。

[0037]

陽極として機能する電極は、高仕事関数金属(4.5eV以上)もしくはインジウム・スズ酸化物(ITO)、亜鉛・スズ酸化物などの透明な導電性酸化物を含むことが好ましい

[0038]

好ましい実施形態において、陰極は、金属層のような仕事関数が低い電子注入材料であることが好ましい。陰極材料は、約4eVより小さい仕事関数を有することが好ましい。陰極層が不透明である場合、金属陰極層は、実質的により厚い金属層から構成されていてよい。陰極が透明であるように設計されている場合、薄い低仕事関数金属をITOのような透明な導電性酸化物と組み合わせて使用してもよい。そのような透明な陰極は、50~400Å、好ましくは約100Åの厚さを有していてよい。LiF/A1のような透明な陰極を用いてもよい。

[0039]

上部発光素子の場合、それぞれ参照により本明細書に組み込まれる米国特許第5,703,436号もしくは同時係属出願米国第08/964,863号及び第09/054,707号に開示されているような透明陰極を用いることができる。透明陰極は、OLEDが少なくとも約50%の光透過率を有するような光透過特性を有する。好ましくは、透明陰極は、OLEDが少なくとも約70%、より好ましくは、約85%の光透過率を有することを可能にする光透過特性を有する。

[0040]

本発明による基板は、不透明又は実質的に透明、硬性又は軟性及び/又はプラスチック、金属又はガラスであってよい。本明細書で挙げる厚さの範囲に限定されないが、基板は、軟性プラスチック又は金属箔として存在する場合には、10μmと薄くてよく、あるいは、硬性の透明又は不透明な基板として存在する場合、もしくは、基板がシリコン製である場合には、実質的により厚くてよい。

[0041]

本発明のOLED構造の1つの代表的な実施形態を図1に示す。素子は、ガラス基板、陽極層(ITO)、正孔輸送層(α-NPD)、正孔阻止層(BCP)、ホスト(TAZ)並びに発光層内の独立したバンド又は層中の2種のリン光ドーパント(Ir(ppy)。及びBtp₂Ir(acac))を含む発光層、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(「Ala₃」)を含む電子輸送層、並びにフッ化リチウム(「LiF」)の層及びアルミニウム(「Al」)の層を含む陰極層を含む。陰極層と陽極層との間に電圧が加えられるとき、発光層から発光が起こる。素子に用いられている材料は、本発明の一実施形態の例であり、各層の機能を果たす適切な材料を含む。

20

10

30

40

50

40

50

[0042]

「領域」という用語は、本明細書においている層に、複数の層から構成されている層(代わりにバンドと称される)かの別個にドープされている層(代わりにバンドとがでれる)がとれる。から間域を指すたとができる。たとえば、発光領域は、複数ががした。たとれている、領域を指すたされた単一ホスト材料から構成され、リン光ドによりドープされた領域ないでは、発光がシャではは、各独立した異なる層が異なるが1つスはもで、がかりによりによって、発光の関域はないでが、対対はは、バンドでといて、発光の関域はないでよい。あるいは、発光の積が異なるが1つ又は複数いて、がが、カープされたホスト材料を含むが、リン光ドーパンドにのよいで、発光の間域はされていてよいの実施において、発光独立にでいて、でドープされたホスト材料を含むが、リン光ドーパンがが、カープされた領域にドープされた領域がもう1つのリン光ドーのがとして、利点の側と重視し、全体的な効率を改善するために複数の層を用いることができる。

[0043]

以下に列挙する材料は、例示の目的のためにのみ記載するものである。素子は、一般的に、ガラス、石英、サファイア又はプラスチックのような透明又は不透明な材料であってよい、基板の上に製造される。基板は、たとえば、硬性、軟性で、所望の構成に適合及び/又は成形されていてよい。透明OLED又は上部発光OLEDの場合、米国特許第5,703,436号又は同時係属米国特許出願S/N第08/964,863号及び第09/054,707号に開示されているような透明陰極を用いることができる。透明陰極は、OLEDが少なくとも約50%の光透過率を有するような光透過特性を有する。好ましくは、透明陰極は、OLEDが少なくとも約70%、より好ましくは、約85%の光透過率を有することを可能にする光透過特性を有する。

[0044]

上部発光素子は、光が素子の上部からのみ発生し、基板を通らないものである。そのような上部発光素子の基板及び底部電極は、それぞれ不透明及び/又は反射材料で構成されていてよい。たとえば、電極が反射性の厚い金属層である。基板は、一般的に素子の底部にあると言われている。

[0045]

上記の層及び材料のいずれかの蒸着技術は、当技術分野でよく知られている。たとえば、OLED層を蒸着させる代表的な方法は、バルドら、「有機気相蒸着法(Organic Vapor Phase Deposition)」、Advanced Materials、第10巻、第18号(1998年)、1505~1514頁)に開示されているような熱蒸発又は有機気相蒸着法(OVPD)である。ポリマー層が用いられる場合には、ポリマーをスピンコートする。金属層を蒸着させる1つの代表的方法は、熱又は電子ビーム蒸発によるものである。インジウム・スズ酸化物を蒸着させる代表的な方法は、電子ビーム蒸発又はスパッタリングによるものである。

[0046]

したがって、本発明の一実施形態において、電界リン光OLEDが複数のリン光ドーパントを含む発光領域を含み、各リン光ドーパントがホスト発光領域内のバンド中に存在し、各バンドの厚さ、各バンドの位置及び各バンド内の各リン光ドーパントの濃度が、所望の色及び輝度の光がOLEDから放射されるように調節されている。本発明の特定の実施形態において、バンドは分離されているか、又は重複していてよい。本発明の一実施形態のように、重複バンドにはカスケードエネルギー移動を妨げるホスト材料を用い、それにより素子の効率を改善する。

[0047]

1つの特定の実施形態において、励起子が正孔阻止層の1側の励起子生成ゾーンにおいて

20

30

50

生成し、正孔阻止層を経て、発光領域に拡散する。あるいは、励起子は、発光層の陽極側 又は発光層の陰極側で生成してよい。本発明は、発光領域内の層を積層し、励起子生成ゾ ーンの位置に対して配列させることにより、素子の輝度、効率、色又はこれらの組合せを 最適化する、素子の効果的な設計及び製造を具体化する。

[0048]

本発明の別の実施形態は、複数のリン光ドーパントを含む発光領域を含み、リン光ドーパントのそれぞれがホスト材料の少なくとも一部において1つ又は複数のリン光ドーパントと混合されていて、カスケードエネルギー移動を減少させるホスト材料が選択されており、所望の色の光が電界リン光OLEDから放射されるように、各リン光ドーパントのバンドの厚さ及び濃度が独立して選択されている。

[0049]

[0050]

一般的にOLEDと比較して、また特に従来の無機LEDsと比較して、リン光を用いるOLEDで可能な例外的に高い光源効率のため、本発明のリン光を用いるOLEDは、照明器具の光源としても用いることができる。そのような光源は、特定の種類の従来型の白熱電球又は蛍光灯の代わりとすることができよう。そのようなリン光を用いるOLEDは、たとえば、白色光を含む所望の色の照明をもたらす大型バックプレーン光源に用いることができよう。

[0051]

それぞれその全部が本明細書に組み込まれる以下の特許又は同時係属特許出願に開示されている素子は、本明細書に開示する有機発光素子の組み込みにより利益を得ると思われる。米国特許第5,703,436号、第5,707,745号、第5,721,160号、第5,757,026号、第5,757,139号、第5,811,833号、第5,834,893号、第5,844,363号、第5,861,219号、第5,874,803号、第5,917,280号、第5,922,396号、第5,932,895号、第5,953,587号、第5,986,268号、第5,986,268号、第5,986,401号、第5,9981,306号、第5,986,268号、第5,986,401号、第5,998,803号、第6,005,252号、第6,013,538号及び第6,013,982号並びに同時係属米国特許出願第08/779,141号、第08/821,380号、第08/977,205号、第08/865,491号及び第08/928,800号。これらの特許及び同時係属特許出願に開示されている材料、方法及び装置は、本発明のOLEDを調製するのにも用いることができる。

[0052]

OLED層の順序の逆転が存在するかどうか、又は、他の設計の変形形態が用いられるかどうかによって、層の種類、数、厚さ及び順序の実質的な変形形態が存在し得る。当業者は、本明細書に記載し、例示されている本発明の実施形態の様々な変更形態を認識し得る。そのような変更形態は、本発明の精神及び範囲によってカバーされることを意味するも

30

50

のである。すなわち、本発明を特定の実施形態に関連して詳細に説明したが、特許請求の 範囲の精神及び範囲内の本発明の他の実施形態が存在することが当業者により認識されよ う。

[0053]

ここで本発明をその特定の代表的実施形態をどのように実施することができるかについて 詳細に説明することとするが、材料、装置及び方法の段階は、例示することのみを意図し た例であることは当然である。特に、本発明は、本明細書に具体的に列挙した方法、材料 、条件、方法のパラメーター、装置等に限定することを意図するものではない。

【実施例】

[0054]

本発明の代表的な実施形態において、有機層は、素子の陽極として用い、20Ω/平方のシート抵抗を有するインジウム・スズ酸化物(ITO)でプレコートした清浄なガラス基板に高真空(10⁻⁶トル)熱蒸発により蒸着させた。膜蒸着の前に、基板を溶媒により脱脂し、UVーオゾンチャンバー中で清浄にした後、蒸着システムに装入した。OLED漏洩電流を低下させ、OLED製造歩留まりを増加させるために用いた、ポリ(エチレンージオキシチオフェン):ポリ(スチレンスルホン酸)(PEDOT:PSS)をITO上で4000rpmで40秒間回転させ、120℃で15分間焼成し、約40nmの厚さを得た。

[0055]

[0056]

素子 1 において、励起子は α - N P D 層中で生成し、次に、励起子の大部分が B C P 正孔阻止層を横切って、 T A Z に移送されると考えられる。 有意な割合の励起子が蛍光の発光を α - N P D ホスト材料から直接に生じさせる。 T A Z 層中の励起子が続いて T A Z からリン光ドーパントに移されて、 B t p $_2$ I r (a c a c) 及び I r (p p y) $_3$ の両方から電界リン光が発生する。既に述べたように層の厚さを選択することにより、白色光の発光が起こる。

[0057]

素子 1 は、C o m m i s s i o n Internationale d'E claira ge (CIE) 色度座標(X=0.36、Y=0.45)を有する実質的に白色光の発光をもたらす。スペクトルは、駆動電流に非常に非感受性であり、素子は、約600 m A / c m² で約10 d c d / m² の最大輝度を有していた。100 c d / m² の輝度では、量子効率は、それぞれ約2%及び約31 m / W であった。この素子の高い輝度と高い量子効率は、正孔輸送α-NPD層とリン光体をドープしたTAZ層との間に存在していたBCP正孔阻止層の存在に実質的な部分、帰せられると考えられる。特に、BCP層は、実質的にα-NPD層中における正孔-電子再結合を起こさせ、BCP層を通しての正孔の損失は有意でないと考えられる。次に、BCP層は、三重項励起子をBtp2Ir(acac)及びIr(ppy)3分子上にもたらし、次にそれがリン光により可視発光するように、そのようにして生成した三重項励起子の大部分をTAZ層に拡散させる。

[0058]

したがって、素子のリン光ゾーンと素子の正孔輸送領域との間に存在し、実質的にすべての正孔-電子再結合が起こるが、わずかな割合の発光が蛍光発光として起こるにすぎない、BCP層は正孔阻止層として、かつ励起子輸送層として、同時に機能していると考えら

50

れる。各層に使用する材料を適切に選択し、次に、層の厚さとリン光ドーパント濃度を調節することにより、実質的にあらゆる所望の色を生ずるように発光を調節することとで成でできる。たとえば、最低エネルギー移動効率を有するリン光ドーパントを素子の励起子に入れ、最高エネルギー移動効率を有するリン光ドーパントを素子の正孔ー電子再結合ゾーンに隣接する、又はその近位のバンドに入れ、最高エネルギー移動効率を有するリン光ドーパントを素子の正孔ー電子再結合リン光ドーパントを表子の正孔ー電子を記されば異なる色の発光を引き起こす各をリン光ドーパントの濃度を調節することにより制御を引きたいる。リン光の発生を担っている三重項励起子は100nmを超えることにより制御を有するのに対して、蛍光ー重項励起子は100nmを超えることがまれである拡散距離を有するので、そのような素子は、少なくとも1つのドーパントを用いて製造される場合にのみ、商業的に実際的であると考えられている。したがって、三重項励起子を用いる素子は、商業的に有用な素子に必要な輝度及び効率を達成することができる。

[0059]

[0060]

本発明の他の実施形態は、多発光層として組み合わされた青色、緑色及び赤色リン光発光 層を有する白色光発光OLEDを製造する方法を含む。素子2では、200/平方のシー ト抵抗を有するインジウム・スズ酸化物(ITO)でプレコートしたガラス基板上にOL EDを成長させた。有機層の蒸着又は被覆の前に、基板を溶媒で脱脂し、次いで、150 mトルにおいて20Wで8分間酸素プラズマ処理した。ポリ(エチレンージオキシチオフ ェン):ポリ (スチレンスルホン酸) (PEDOT:PSS) をITO上で4000rp mで40秒間回転させ、120℃で10分間焼成した。PEDOT:PSSは、漏洩電流 を低下させるために用いた。 [D. J. ミリロン、 I. G.ヒル、 C. シェン、 A. カー ン及び J. シュワルツ、 J. Appl. Phys. 第87巻、572頁(2000年)、 T. M. ブラウン及びF. カシアリ、IEE Proc. - Pptoelectron、 第148巻、74頁(2001年)] すべての小分子有機層を10⁻⁶トル以下のベース圧 力で連続的に熱的に蒸着した。最初に、400nmの厚さの4、4'ービス [Nー(ナフ チル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(α-NPD)正孔輸送層(HTL)を蒸着さ せた。次に、8重量%のイリジウム(III)ビス(4,6-ジフルオロフェニル)ーピ リジナトーN, C^2) ピコリナート (FIrpic) をドープした4, 4'-N, N'-ジ カルバゾールビフェニル (CBP) の 1 0 n m の厚さの層、続いて、8 重量%のビス (2 - (2'-ベンゾ [4, 5-a] チエニル) ピリジナト-N, C³) イリジウム (アセチル アセトナート) (Btpg Ir (acac) 層をドープした10nmの厚さのCBP層及 び次に8重量%のfacトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(Ir(ppy)3)をドープした10nmの厚さのCBP層からなる発光領域(EMR)を成長させた。発 光色及び素子効率は、層をドープした順序に依存することが見いだされ、白色の発光は本 明細書に記載する方法を用いて得られた。10nmの厚さの2,9-ジメチルー4,7-ジフェニルーⅠ,10-フェナントロリン(BCP)電子輸送/正孔阻止層(ETL)を 最終有機層として蒸着させた。有機層の蒸着後に、蒸発チャンバーを窒素を用いて排出さ せ、1ppm以下の水及び酸素を含む窒素雰囲気のもとで、サンプルを窒素グローブボッ クスに移し、1mmの直径の開口部を有するシャドーマスクをサンプルに付けた。最後に

20

、5Åの厚さのLiF層と続いて100nmのAlからなる陰極を蒸着させた。サンプルは、試験したときにのみ、空気に曝露させた。素子の構造を図9に示す。

[0061]

各色成分の発光をバランスさせることにより、図9の素子は白色光を効率よく発生することができる。発光(k_r)及び非発光(k_{nr})再結合の速度、拡散定数及びホストとゲストとの間の共鳴エネルギー輸送エネルギー移動速度(k_{tr})は、素子における各層について考慮するべき変数である。ドーパントの濃度を変化させることにより、励起子の生成が起こる界面に対する異なる色領域の位置を変化させることにより、そして、各層の厚さを独立に変化させることにより、本願発明者らは、多発光層OLEDの色/CIE座標を調節することができた。

[0062]

素子 2 では、効率がよく、かつ薄い素子を実現するために、リン光ドーパントの濃度を約(8 ± 2)重量%とほぼ一定に維持した。以前の報告に k_r 及びホストとリン光体との間の移動速度(k_{tr})は約 6 重量% ~ 9 重量%のドープレベルで最大であることが示されている。 [C . アダチ、M . A . バルド、M . E . トンプソン、R . C . ウオン、M . E . トンプソン及びS . R . フォレスト、Appl. Phys. Lett. 第 7 8 巻、1 6 2 2 頁(2001年)、C . アダチ、M . A . バルド、S . R . フォレスト及びM . E . トンプソン、Appl. Phys . Lett. 第 7 7 巻、904頁(2000年)] ドープレベルが低いほど、 k_{tr} が低く、より高いドープレベルでは、濃度クエンチングが k_r が低下した。

[0063]

三重項の長い拡散距離と相まって、個々の発光バンドの厚さ並びにそれらの積層順序を変化させることにより、素子 2 の 3 つの発光バンドのそれぞれからの発光を制御することが可能である。(0 . 3 1 、0 . 3 5)の C I E 座標を有する白色光、(4 . 0 ± 0 . 4)%の外部量子効率及び(3 6 0 0 0 ± 4 0 0 0) c d / m 2 の最大輝度が得られた。

[0064]

OLED素子では、励起子は、過剰な電荷の蓄積が材料のうちの1つにおいて起こる、2つの材料の間の界面において生成する。材料間の移動度の桁の違う差又は界面における電荷移動に対する大きいエネルギーバリアにより、過剰な電荷は通常、材料のうちの1つに存在する。励起子生成ゾーン(EZF)の位置は、素子の色及び効率に影響を及ぼすので、素子の設計に重要である。個々の発光層のknrとkrとの比又はその逆数を用いて、EZFに対する各発光層の位置を決定することができる。1つの好ましい実施形態において、knrとkrとの比がEZFの近くで最高となり、EZFから遠い位置で最低となるように、発光層を配列させた。このような層の配置が白色光発光OLEDの素子効率を改善すると考えられる。

[0065]

CBPによる正孔と電子の輸送が同等であるので、図10に示すエネルギーレベル図からは、励起子生成ゾーンが位置する場所が不明瞭である。正孔がおそらくCBP:BCP界面に蓄積するか、又は電子がNPD:CBP界面に蓄積すると思われる。EZFの位置を調べるために、2つの界面の1つに置いた8重量%Ir(ppy)。層を有する素子2と記載した本発明の2つの実施形態を作製した。発明者らは、Ir(ppy)。が2実施形態において用いた3種のリン光体のうちで最も効率が高いと考えている。したがって、Ir(ppy)。は、EZFに置いたとき優勢な主ピークを有するはずである。図11に、Ir(ppy)。:CBP層をNPDの次に置いたとき、 $\lambda=520$ nmにおけるIr(ppy)。:CBP層をNPDの次に置いたとき、 $\lambda=520$ nmにおけるIr(ppy)。 は一クが $\lambda=470$ nmにおける主FIrpicピークと比べて強いことを示す。 $\lambda=500$ nmにおけるピークは、Ir(ppy)。からの発光と $\lambda=500$ nmにおけるFIrpicサブピークとが複合したものである。Ir(ppy)。:CBP層をBCP層の次に置いたとき、 $\lambda=520$ nmにおけるIr(ppy)。:CBP層をBCP層の次に置いたとき、 $\lambda=520$ nmにおけるIr(ppy)。 は一クは $\lambda=470$ 0nmにおける主FIrpicピークと比べて低かった。したがって、発明者らは、EZFがNPD:CBP界面に位置していたと考えている。したがって、本発明の好ましい実

30

40

施形態では、白色光発光OLEDの効率を改善するために、約8%の濃度のFIrpic:CBP層をこの界面に置いた。各発光層について約10nmの層厚さを有し、図9に示す順序で積層した本発明のこの好ましい実施形態の結果は、(0.31、0.35)のCIE座標を有していた。図12に素子の外部量子効率 $_{1}$ を計算すると、15.8Vで(4.0±0.4)%に等しい $_{1}$ のの値と(3.3±0.3)1m/W又は(36000±4000)cd/m $_{2}$ の光源効率が得られる。外部量子効率は、図12に示すように、対応する3桁の電流密度にわたって少なくとも3.0%であった。発明者らは、低い値の電流密度における外部効率が比較的に低いことは、電流漏洩が原因であった可能性があると考えているが、J>10mA/cm $_{2}$ と高い電流密度では、ロールオフは以前に三重項一三重項消滅に帰せられた。[M.A.バルド、C.アダチ及びS.R.フォレスト、Phys.Rev.第B62巻、10967頁(2000年)] $_{1}$ のの値はさらにより大きいと思われる。但し、試験した特定の実施形態は $_{1}$ に基づいている。

[0066]

本発明のこの実施形態において陰極に加えられた真空が破壊されたことも素子の効率の低下につながったと考えられる。その理由は、真空が破壊されることは、窒素雰囲気への曝露中に非発光性欠陥状態が導入される傾向があると思われるからである。発明者らは、製造工程を通して超高真空条件を用いることでさらに高い素子効率を予想している。製造の方法の好ましい実施形態において、超高真空環境の破壊なしに陰極層が蒸着される。

[0067]

素子3:ポリ(エチレンジオキシチオフェン)ポリ(スチレンスルホン酸)(PEDOT : PSS) を [T O 上で 4 0 0 0 r p m で 4 0 秒間回転させ、 1 2 0 ℃ で 1 5 分間焼成し 、約40 n m の厚さを得た。蒸着は、30 n m の厚さの4, 4'ービス [N - (1 - ナフ チル)-Ν-フェニルアミノ] ビフェニル (α-ΝΡD) 正孔輸送層 (HTL) から開始 した。素子3の場合、6重量%の青色発光リン光体であるイリジウム(III)ビス(4 , 6-ジフルオロフェニル)-ピリジナト-N, C^2)ピコリナート(F I r p i c) をドープした主として電子伝導性ホスト4, 4'-N, N'-ジカルバゾールビフェニル (C BP) の20nmの厚さの層、続いて、赤色リン光体であるビス (2- (2'-ベンゾ[4, 5-a] + x=n) + y=1 + y=1B t p₂ I r (a c a c)) を8重量%ドープした2 n m の厚さのC B P 層及び黄色リン 光体であるビス (2-フェニルベンゾチオゾラト-N, C²') イリジウム (アセチルアセ トナート) (Bt₂Ir (acac)) を8重量%ドープした2nmの厚さのCBP層か らなる発光領域(EMR)を成長させた。BCPが、すべての素子上に蒸着され、正孔/ 励起子阻止及び電子輸送層(ETL)としての役割を果たす最後の有機層であった。有機 層の蒸着後に、サンプルを蒸発チャンバーからN₂を満たし、1ppm以下のH₂O水及び O₂を含むグローブボックスに移した。1mmの直径の開口部を有するマスクをサンプル に付けた後、サンプルを第2の真空チャンバー(<10⁻⁷トル)に移し、マスクを通して 陰極を蒸着した。陰極は、5Aの厚さのLiF層と続いて100nmのAlからなってい た。

[0068]

素子4:ポリ(エチレンジオキシチオフェン)ポリ(スチレンスルホン酸)(PEDOT:PSS)をITO上で4000 r p m で 40秒間回転させ、120 $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ かり間焼成し、約40 n m の厚さを得た。蒸着は、30 n m の厚さの 4, 4 $^{\circ}$ $^{\circ}$

[0069]

三重項励起子の拡散の制御は、所望の色バランスを得るための手段である。三重項励起子は、一重項励起子よりも数桁長い寿命を有し、したがって、より長い拡散距離を有し、そのため、発光層の厚さを10nmより厚くすることができる。したがって、所望の発光色を実現するために、異なるリン光体をドープした各層の厚さを、HTL/EMR界面で最初に生成した励起子のうちの適切な割合のものの再結合ゾーンとして機能するように調節することができる。

[0070]

そのような構造を設計するために、 $CBP三重項励起子拡散距離L_D$ を最初に決定する。これは、図13に示す構造における30nmの厚さのCBP層内のfacトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム($Ir(ppy)_3$)リン光体ドープ層の厚さ(d)を変化させることによって行う。次いで、種々の素子の効率を、全CBP領域に $Ir(ppy)_3$ をドープした素子の効率と比較する。すなわち、位置 $x \ge x + \Delta x \ge 0$ 間の励起子密度とその領域から放射される光の量との間の直線関係を仮定すると、CBP励起子密度は以下の式により緑色 $Ir(ppy)_3$ 発光と関連づけられる。

[0071]

【数1】

$$\eta(x) = \frac{\eta(30)(1 - e^{-d/L_D})}{(1 - e^{-d_0/L_D})},\tag{1}$$

ここで、 η (d) は厚さdのドープされたCBP層を有する素子の効率であり、 η (30)はIr (ppy) $_3$ をドープされた d_0 = 30 nmの素子の効率である。我々は、図13のデータの式 (1) へのカイ2乗適合(実線)を用いて、CBP三重項拡散距離として(8.3 ± 1)を得た。

[0072]

ドーパントの濃度、励起子の生成が起こるHTL界面に対する種々の色領域の位置、各層の厚さを変化させることにより、そして、発光層間に励起子阻止層を挿入することにより、OLED発光のCIE座標を広い範囲にわたって調節することができる。しかし、我々は、より低い励起子エネルギーを有し、したがって、励起子を最も容易に捕捉するリン光体は励起子生成領域から最も遠い位置に置くべきであることを確認している。これにより、確実に励起子が発光領域全体に拡散することができ、所望の出力色バランスがもたらされる。図14に、層厚さ、リン光体ドープ濃度、及びFIrpicドープ領域とBtp2Lr(acac)ドープ領域との間への阻止層の挿入に対する素子3の電界リン光スペクトルの依存性を示す。すべてのスペクトルを400~800cd/m²の輝度に対応する10mA/cm²で記録した。

[0073]

図14に示す $\lambda=472$ n m 及び $\lambda=500$ n m でのFI r p i c 発光ピークは、B t $_2$ I r (a c a c) 及びB t p $_2$ I r (a c a c) ドープ層を 2 n m に減少させ、また、F I r p i c 層を 2 0 n m に増加させたとき、 $\lambda=620$ n m でのB t p $_2$ I r (a c a c) 発光と比べて増加する。その理由は、励起子の総数のうちのより大きい割合の数の励起子がFI r p i c 層に拡散し、このいくぶん効率の低いドーパントからの発光に利用可能になるためである。しかし、FI r p i c 発光は、FI r p i c ドープ層の厚さが 30 n

20

30

40

50

mを超えた場合に、Btp2Ir(acac)発光と比べて増加しない。これは、FIrpic 発光がFIrpic 層の厚さの増加とともに他のすべてのリン光体発光と比較して増加し続けるはずであるので、Ir(ppy) $_3$ を用いて測定したCBP三重項の拡散プロファイルで認められるように、励起子生成ゾーン(EFZ)がHTL/EMR界面ではないことを示唆している。WOLEDにおけるEFZの正確な位置は、色バランスについて考察したいくつかの変数によって変化する可能性があるので、確定することは困難である。

[0074]

色バランス(特に、青色発光の増強)は、素子4におけるFIrpic及びBtp2Ir (acac)ドープ層間に薄いBCP正孔/励起子阻止層を挿入することにより改善することができる。この層は、FIrpicドープ層から陰極への正孔の流れを阻止し、それにより、より多くの励起子がFIrpic層中で生成させ、FIrpicドープ層における生成後に励起子が陰極に向かって拡散することを妨げる。これらの2つの作用がBtp2Ir (acac)と比べてFIrpic発光を増加させる。

[0075]

 $\lambda=5$ 63 n m での主B t p $_2$ I r (a c a c) 発光ピークは、主B t p $_2$ I r (a c a c) ピークと重複している $\lambda=6$ 00 n m での副ピークと容易に識別できる(図14)。B t $_2$ I r (a c a c) のドープ濃度が8重量%から1重量%に低下したとき、また、層の厚さが10 n m から2 n m に減少したとき、 $\lambda=5$ 63 n m でのピークは低下する。1重量%B t $_2$ I r (a c a c) では、ホストのフェスター(Foster)移動半径(約30Å)内にゲスト分子が少ないため、ホスト分子とゲスト分子との間の三重項励起子の移動が妨げられ、B t $_2$ I r (a c a c) 発光の割合が比例して低くなる。式(1)により記述される励起子濃度プロファイルにおいて、ドーパントはより厚いドープ領域においてより多くのCBP励起子を捕捉するので、 $_1$ 00 である。したがって、2 n m の厚さのB t $_2$ I r (a c a c) ドープ層からの発光は、CBP励起子の捕捉がより少ないので、10 n m の厚さの層よりも低いはずである。

[0076]

[0, 0, 7, 7]

ディスプレイからの白色のヒトの知覚はスペクトルの黄色領域における発光の欠如の影響を受けないので、素子4はパネル型ディスプレイに有用である。理論的には、CBPにドープされたFIrpicとBtp2Ir (acac)により得ることができる最良の白色は(0.33、0.32)であり、これは素子4の(0.35、0.36)と近い。CRIが83である素子3は、パネル型ディスプレイに用いることができるが、このように高いCRI値では、物体は昼光条件のもとにあるように見えるので、照明の光源としても用いることができる。素子4のCRIは、理論的には88の最大値まで改善することができるが、そのような最適化された素子のCIEは(0.47、0.40)である。ドープ層の追加によっても、ヒトの眼が最高の明所視効率を有する黄色発光を増強することにより、また、FIrpicよりも高い η_{ext} を有するBt2Ir (acac)の使用により、素子4の効率が素子3と比べて改善される。

[0078]

我々は、ランベルト強度プロファイルを仮定し、図15の挿入図に示す電流密度-電圧特性を用いて、 η_{ext} 、 η_{p} (図16に示す)及び輝度を計算した。表2に素子3及び4の結果を示す。ここで、 η_{ext} 3は3桁の電流密度にわたって3.0%であり、 η_{ext} は最大値

に増加した後、高い電流密度で低下することが認められる。最初の低い η_{ext} はおそらく電流漏洩に起因すると思われるが、高電流密度($J>10mA/cm^2$)では低下は以前に三重項ー三重項消滅に帰せられた。素子 3 は 14 V で 3100 C c d $/m^2$ の最大輝度を達成し、素子 4 は 13 . 4 V で 300 C c d $/m^2$ を発光する。

[0079]

陰極領域を定めるために必要な真空の破壊は、大気への曝露に起因する非発光性欠陥状態が導入されるため、すべてのリン光体WOLEDの効率を制限している。CBPとFIrpicとの間の励起子の移動は、この材料系の吸熱過程特性により、欠陥に対して特に敏感である。したがって、素子全体を高真空下で成長させるならば、さらに高い効率のWOLEDを期待することができる。

[0080]

当業者は、本明細書に記載し、例示した本発明の実施形態の様々な変更形態を認識し得るが、本発明は、これらの変更形態を含み、本明細書に含まれる実施例に限定することを意図するものではない。

【図面の簡単な説明】

[0081]

【図1】本発明によるOLED構造の一実施形態の概略図である。

【図2】本発明の一実施形態における電流密度の関数としての外部量子効率及び光源効率を示すグラフである。

【図3】本発明の一実施形態における波長の関数としてのエレクトロルミネセンススペク 20 トルを示すグラフである。

【図4】本発明の一実施形態の電圧の関数としての電流密度を示すグラフである。

【図5】本発明によるOLED構造の他の実施形態の概略図である。

【図6】本発明によるOLED構造の他の実施形態のエネルギーレベルの概略図である。

【図7】図6に示す構造に従って製造した3つの素子の(a)エレクトロルミネセンススペクトル対波長並びに(b)量子効率及び光源効率対電流密度を示すグラフである。

【図8】図9に示す素子構造の実施形態による(a) I T O 層の上の P E D O T : P S S 層の存在下及び非存在下での量子効率及び光源効率対電流密度並びに(b) I T O 層の上の P E D O T : P S S 層の存在下及び非存在下での電流密度を示すグラフである。

【図9】本発明の一実施形態における素子構造を示す図である。

【図10】すべてのリン3発光領域、すなわちCBP中にドープされたFIrpic、Ir(ppy) $_3$ 及びBtp $_2$ Ir(acac)を用いた白色OLEDを含む本発明の一実施形態におけるエネルギーレベル図である。励起子生成ゾーンはNDP/CBP界面にあり、励起子が励起子阻止BCP層に向かって拡散することが示されている。

【図11】 F I r p i c 及び I r (p p y) $_3$ ドープ領域の位置を交換した類似の素子構造を有する、図 9 に示す本発明の実施形態及び本発明の他の実施形態におけるエレクトロルミネセンススペクトルを示すグラフである。 520 n mにおける主 I r (p p y) $_3$ ピークは、N P D $_2$ C B P 界面に存在する励起子生成ゾーン側の位置に I r (p p y) $_3$ を有する素子で有意に高い。 500 n mにおけるピークは I r (p p y) $_3$ によるものであり、副ピークは F I r p i c によるものである。B t p $_2$ I r (a c a c) ピークは、620 n m 及び 675 n m にある。

【図12】 C I E 座標(0.31、0.35)及び図9に示す素子構造を有する本発明の一実施形態における電力及び外部量子効率を示すグラフである。最大外部量子効率 η_p 及び光源効率はそれぞれ(4.0±0.4)%、(3.3±0.3)1 m/W及び(36000±4000) c d/m²である。

【図13】 $Ir(ppy)_3$ をドープした300ÅのCBPを含む素子と比較した、 $Ir(ppy)_3$ をドープした300ÅのCBPを含む素子の相対効率を示すグラフである。実線は、式(2)への各点のカイ2乗適合である。この適合から、CBP三重項拡散距離(83±10)Åが得られた。挿入図は、CBP中の三重項励起子濃度を探査するために用いた素子構造。

10

30

40

【図14】素子3における層厚さ、ドーパント濃度並びにFIrpic及びBtp $_2$ Ir(acac)ドープ層間への励起子/正孔阻止層の挿入によるエレクトロルミネセンススペクトルの10mA/cm 2 における変化を示すグラフである。

【図15】10mA/cm²における素子3及び4のエレクトロルミネセンススペクトルを示すグラフである。挿入図は、素子3及び4の電流密度対電圧特性。

【図16】素子3及び4の電力及び外部量子効率対電流密度を示すグラフである。

【図17】Ir (ppy) 3、FIrpic、Bt₂Ir (acac) 及びBtp₂Ir (acac) の化学構造図である。

